

УДК: 582.972:547.596/.597:547.587.53:547.53

- О.В. Горячая** - канд. фарм. наук, ассистент кафедры фармакогнозии, Национальный фармацевтический университет, г. Харьков, Украина, [helga\\_gnosy@mail.ru](mailto:helga_gnosy@mail.ru)  
**Т.В. Ильина** - канд. фарм. наук, доцент кафедры фармакогнозии, Национальный фармацевтический университет, г. Харьков, Украина, [helga\\_gnosy@mail.ru](mailto:helga_gnosy@mail.ru)  
**А.М. Ковалева** - доктор фарм. наук, профессор кафедры фармакогнозии, Национальный фармацевтический университет, г. Харьков, Украина, [helga\\_gnosy@mail.ru](mailto:helga_gnosy@mail.ru)

### АРОМАТИЧЕСКИЕ И ТЕРПЕНОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛИПОФИЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ ТРАВЫ КРУЦИАТЫ ГОЛОЙ И КРУЦИАТЫ ГЛАДКОЙ

Впервые хромато-масс-спектрометрическим методом исследован компонентный состав липофильных фракций травы круциаты голой (*Cruciata glabra* (L.) Ehrend.) и круциаты гладкой (*Cruciata laevipes* Opiz.). В субстанциях идентифицировано и установлено содержание 19 терпеноидов, 11 ароматических соединений, из них 7 веществ – фенольной природы. Впервые обнаружен в траве круциаты голой и впервые описан для рода *Cruciata* 7,8-гидроксикумарин дафнетин. Полученные данные будут использованы в дальнейшем хемотаксономическом исследовании рода *Cruciata*.

**Ключевые слова:** *Cruciata*, хромато-масс-спектрометрия, терпеноиды, ароматические соединения, кумарины.

Род Круциата (*Cruciata* Mill.) во флоре Украины является третьим по распространенности в семействе Мареновые (*Rubiaceae* Juss.) и представлен 8 видами [4]. Круциата голая (*Cruciata glabra* (L.) Ehrend.) и круциата гладкая (*Cruciata laevipes* Opiz.) – наиболее типичные для украинской флоры. Эти виды применяются в народной медицине как диуретические, гепатопротекторные и гемостатические средства, однако их химический состав исследован недостаточно.

Биологические активные вещества (БАВ) корневищ и корней круциаты гладкой представлены антраценпроизводными ализаринового ряда, в надземной части обнаружены кумарины, флавоноиды – производные кемпферола, иридоид асперулозид; сведения о БАВ круциаты голой в доступных для нас научных первоисточниках отсутствуют.

Ранее нами исследовался компонентный состав эфирного масла травы круциаты голой и круциаты гладкой [3, 5]. Были получены липофильные субстанции из этих видов, изучены их карбоновые кислоты, установлено содержание хлорофиллов и каротиноидов [2].

Целью данной работы стало хромато-масс-спектрометрическое исследование ароматических и терпеноидных соединений липофильных фракций травы круциаты голой и круциаты гладкой.

#### Материалы и методы

Объектами исследования стали липофильные фракции воздушно-сухой травы круциаты голой и круциаты гладкой, полученные методом исчерпывающей экстракции сырья хлороформом в аппарате Сокслета.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование компонентного состава фракций проводили на газовом хроматографе Agilent Technologies 6890 с масс-спектрометрическим детектором 5973 согласно ранее описанной методике [1]. Для идентификации соединений использовали данные библиотек масс-спектров NIST05 и WILEY 2007 с общим количеством спектров более 470000 в сочетании с программами для идентификации AMDIS и NIST. Содержание компонентов рассчитывали по внутреннему стандарту.

#### Результаты и их обсуждение

В липофильной фракции круциаты голой идентифицировано 19 соединений, содержание которых составляет 11347,1 мг/кг; в липофильной фракции круциаты гладкой идентифицировано 16 веществ, содержание которых 5985,4 мг/кг. В таблице представлены ароматические и терпеноидные соединения полученных субстанций.

По составу терпеноидов и ароматических соединений – маркерных веществ в хемотаксономическом анализе, полученные субстанции существенно отличаются.

В липофильной фракции травы круциаты гладкой выявлены монотерпеноиды – лимонен,  $\gamma$ -терпинен, сабинен, карен, камфен,  $\alpha$ -пинен,  $\beta$ -пинен и  $p$ -цимен, суммарное содержание которых составляет 165,9 мг/кг.

Таблица - Ароматические и терпеноидные соединения липофильных фракций травы круциаты голой и травы круциаты гладкой

Соединение	Время удержания, мин.	Содержание во фракциях, мг/кг	
		Круциата голая	Круциата гладкая
$\alpha$ -Пинен	4.55	-	32,9
Камфен	4.79	-	5,9
Сабинен	5.31	-	7,3
$\beta$ -Пинен	5.35	-	7,7
Карен	6.17	-	10,8
<i>p</i> -Цимен	6.37	-	5,7
Лимонен	6.6	-	92,1
$\gamma$ -Терпинен	7.36	-	3,5
Бензиловый спирт	7.57	31,0	-
2-Метоксифенол	9.05	49,3	-
$\beta$ -Фенилэтиловый спирт	9.80	26,6	-
Пропиофенон	11.32	18,1	-
Коричный альдегид	11.67	17,8	-
Метилацетофенон	11.93	28,8	-
4-Винилфенол	13.48	140,1	-
2-Метокси-4-винилфенол	16.18	151,8	-
Ацетованиллон	21.09	50,7	-
Кариофиленоксид	21.61	-	24,7
Дигидроактинидиолид	22.19	152,8	-
Ванилиновая кислота	24.95	81,9	-
Гексагидрофарнезилацетон	25.95	-	50,2
Лолиолид	28.23	452,5	-
Фитилацетат	30.44	-	339,9
Дафнетин	31.93	8009,2	-
Фитол	34.02	136,8	781,7
Кемпестерол	39.34	331,4	950,3
Стигмастерол	39.59	-	225,6
$\gamma$ -Ситостерол	40.09	1171,5	3318,9
Сквален	41.08	89,0	128,2
Стигмаста-3,5-диен	43.25	100,1	-
Витамин Е	43.47	307,7	-
Содержание соединений		11347,1	5985,4

Примечание: «-» – соединение не выявлено

Липофильная фракция круциаты голой отличается отсутствием вышеперечисленных монотерпеноидов и значительной концентрацией фенольных соединений (8027,0 мг/кг) – коричневого альдегида и 7,8-гидроксикумарина дафнетина. Дафнетин впервые обнаружен в траве круциаты голой и впервые описан для рода Круциата. Кроме того, в липофильной фракции травы круциаты голой идентифицированы такие фенольные соединения как (мг/кг) ацетованиллон (50,7), 2-метоксифенол (49,3), 4-винилфенол (140,1), 2-метокси-4-винилфенол (151,8),  $\beta$ -фенилэтиловый спирт (26,6); вещества ароматического ряда (мг/кг) – бензиловый спирт (31,0), пропиофенон (18,1), метилацетофенон (28,8), ванилиновая кислота (81,9) и гетероциклическое соединение витамин Е (307,7).

Содержание стероидных соединений (мг/кг) в липофильной фракции травы круциаты гладкой (4494,8) почти в 3 раза превышает их концентрацию в липофильной фракции травы круциаты голой (1502,9). Только в липофильной фракции травы круциаты гладкой обнаружен стигмастерол (225,6 мг / кг).

Полученные данные будут использованы в дальнейшем хемотаксономическом исследовании рода *Cruciata*.

#### Выводы

1. Впервые хромато-масс-спектрометрическим методом исследован компонентный состав ароматических и терпеноидных соединений липофильных фракций травы круциаты голой (*Cruciata glabra* (L.) Ehrend.) и круциаты гладкой (*Cruciata laevipes* Opiz.).
2. В субстанциях идентифицировано и установлено содержание 19 терпеноидов, 11 ароматических соединений, из них 7 веществ – фенольной природы.
3. Впервые обнаружен в траве круциаты голой и впервые описан для рода Круциата 7,8-гидроксикумарин дафнетин.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дослідження складу хлороформної фракції трави підмаренника несправжнього / О. Ю. Лещенко, О. В. Горяча, Т. В. Ільїна, А. М. Ковальова // Запорожский медицинский журнал. – 2012. – №3 (72). – С. 92 – 95.
2. Сравнительное исследование биологически активных соединений липофильных фракций *Cruciata glabra* (L.) Ehrend. и *Cruciata laevipes* Opiz. / О. В. Горячая, Т. В. Ильина, А. М. Ковалева, О. Н. Кошевой, Н. Ф. Гончаров // Вестник ЮКГФА. – 2014. – № 1 (66). – 8–14.
3. Терпеноиды эфирного масла *Cruciata laevipes* Opiz / Н. С. Юрченко, О. В. Горячая, Т. В. Ильина, А. М. Ковалева // «Вопросы современной медицины» (Часть II): материалы международной заочной научно-практической конференции. (28 ноября 2011г.) – Новосибирск: Изд. «Сибирская ассоциация консультантов», 2011. – С. 82 – 86.
4. Mosyakin S. L. Vascular plants of Ukraine: a nomenclatural checklist / S. L. Mosyakin, M. M. Fedoronchuk // National Academy of Sciences of Ukraine / M. G. Kholodny Institute of Botany. – K., 1999. – 345 p.
5. Terpenoids and aromatic compounds from essential oils of *Cruciata laevipes* and *C. glabra* / Т. V. П'їна, А. М. Ковалева, О. V. Garyachaya and В. А. Vinogradov // Chemistry of Natural compounds. – 2013. – Vol. 48, No. 6. – P. 1106 – 1107.

#### ТҮЙІН

**О.В. Горячая** - фарм.ғ.к., ассистент, Ұлттық фармацевтикалық университеті, Харьков қ, Украина , [helga\\_gnosy@mail.ru](mailto:helga_gnosy@mail.ru)

**Т.В. Ильина** - фарм.ғ.к., доцент, Ұлттық фармацевтикалық университеті, Харьков қ, Украина , [helga\\_gnosy@mail.ru](mailto:helga_gnosy@mail.ru)

**А.М. Ковалева** - фарм.ғ.д., профессор, Ұлттық фармацевтикалық университеті, Харьков қ, Украина, [helga\\_gnosy@mail.ru](mailto:helga_gnosy@mail.ru)

#### ЖАЛАҢ КРУЦИАТА ЖӘНЕ ТЕГІС КРУЦИАТА ШӨБІНІҢ ЛИПОФИЛЬДІК ФРАКЦИЯЛАРЫНЫҢ АРОМАТИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ТЕРПЕНОИДТЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРЫ

Алғаш рет хромато-масс-спектрометрия әдісімен жалаң круциата және тегіс круциата шөбінің липофильдік фракциясының компоненттік құрамы зерттелді. Субстанцияларда 19 терпеноидтардың, 11 ароматтық қосылыстардың, оның ішінде фенолды қосылыстардан 7 заттың құрамы анықталды және идентификацияланды. Жолаң круциата шөбінде алғаш рет 7,8-гидроксикумарин дафнетин табылды және алғаш рет *Cruciata* түрі үшін сипатталды. Алынған мәліметтер әрі қарай *Cruciata* туысын хематаксондық зерттеуге қолданылады.

**Кілт сөздер:** *Cruciata*, хромато-масс-спектрометрия, терпеноидтар, ароматикалық байланыстар, кумариндер.

#### SUMMARY

**Olga V. Goryacha** – c.pharm.sc., assistant, The National University of Pharmacy, Kharkiv, Ukraine  
**Tetyana V. Pyina** - c.pharm.sc., dotsent, The National University of Pharmacy, Kharkiv, Ukraine,  
**Alla M. Kovalyova** - d.pharm.sc., professor, The National University of Pharmacy, Kharkiv, Ukraine

#### AROMATIC AND TERPENOID COMPOUNDS OF LIPOPHILIC FRACTIONS FROM *CRUCIATA GLABRA* AND *CRUCIATA LAEVIPES* HERBS

By chromatography-mass spectrometric method compositions of lipophilic fractions from *Cruciata glabra* (L.) Ehrend. and *Cruciata laevipes* Opiz. herbs have been studied for the first time. 19 Terpene compounds, 11 aromatic compounds of which 7 were of phenolic origin have been revealed and quantified in these substances. 7.8-Hydroxycoumarin daphnetine had been identified in *Cruciata glabra* herb and had been described for the genus *Cruciata* Mill. for the first time. The obtained data will be used for further chemotaxonomic research of *Cruciata* genus.

**Keywords:** *Cruciata*, chromatography-mass spectrometry, terpenoids, aromatic compounds, coumarins.

УДК: 582.936.1:615.451.1:543.544.5.068.7:543.42:547.587

**Т.В. Ильина** – к.ф.н., доц. кафедры фармакогнозии, Национальный фармацевтический университет, г. Харьков, Украина, [ilyinatany@rambler.ru](mailto:ilyinatany@rambler.ru)

**Н.С. Юрченко** - аспирант кафедры фармакогнозии, Национальный фармацевтический университет, г. Харьков, Украина

**А.М. Ковалева** - д.ф.н., проф. кафедры фармакогнозии, Национальный фармацевтический университет, г. Харьков, Украина

#### ФЕНОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СУХОГО ЭКСТРАКТА ТРАВЫ *ASPERULA ODORATA* L.

Методом ВЭЖХ исследован состав фенольных соединений сухого экстракта травы ясенника душистого. Идентифицированы и установлено количественное содержание хлорогеновой, *o*-кумаровой, *n*-кумаровой, 4,5-дикофеилхиновой кислот, кверцетина, рутина, кемпферол-3-О-глюкозида, кемпферол-3-О-рутинозида. Доминирующими являются хлорогеновая кислота и рутин. Спектрофотометрическим методом определено содержание гидроксикоричных кислот – 7,57%, флавоноидов – 3,69%, танинов – 13,00% и суммы полифенолов – 67,00%.

**Ключевые слова:** ясенник душистый, сухой экстракт, ВЭЖХ, спектрофотометрия, фенилпропаноиды.

Виды семейства мареновые *Rubiaceae* Juss. широко используются в нетрадиционной медицине многих стран, чем мотивируют исследование биологически активных веществ (БАВ) учеными-фитохимиками.

Продолжая изучение представителей рода ясенник *Asperula* L., нами была разработана технология получения сухого экстракта из травы ясенника душистого *Asperula odorata* L. (*Galium odoratum* (L.) Scop.).

Ранее было установлено, что в траве ясенника душистого содержатся иридоиды группы асперулозида, эфирное масло, флавоноиды, в подземной части – антраценпроизводные группы ализарина [3].

**Целью** данной работы стало установление состава и определение содержания фенольных соединений в сухом экстракте травы ясенника душистого.

#### **Материалы и методы**

Сухой экстракт получали методом последовательной дробной перколяции сырья 70% этанолом. Извлечения объединяли и упаривали до 1/3 первоначального объема, затем обрабатывали хлороформом для удаления липофильных соединений. Очищенное извлечение упаривали под вакуумом до сухого остатка. Выход целевого продукта составил 7,6%.

Для исследования фенольных соединений использовали метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [4]. Сухой экстракт растворяли в 90% метаноле и фильтровали через мембранный тефлоновый фильтр с размерами пор 0,45 мкм в виалу для анализа. Идентификацию фенольных соединений производили по времени удерживания стандартов и спектральным характеристикам.

Анализ проводили на хроматографе фирмы Agilent Technologies (модель 1100), укомплектованном проточным вакуумным дегазатором G1379A, 4-х канальным насосом градиента